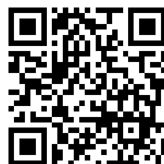
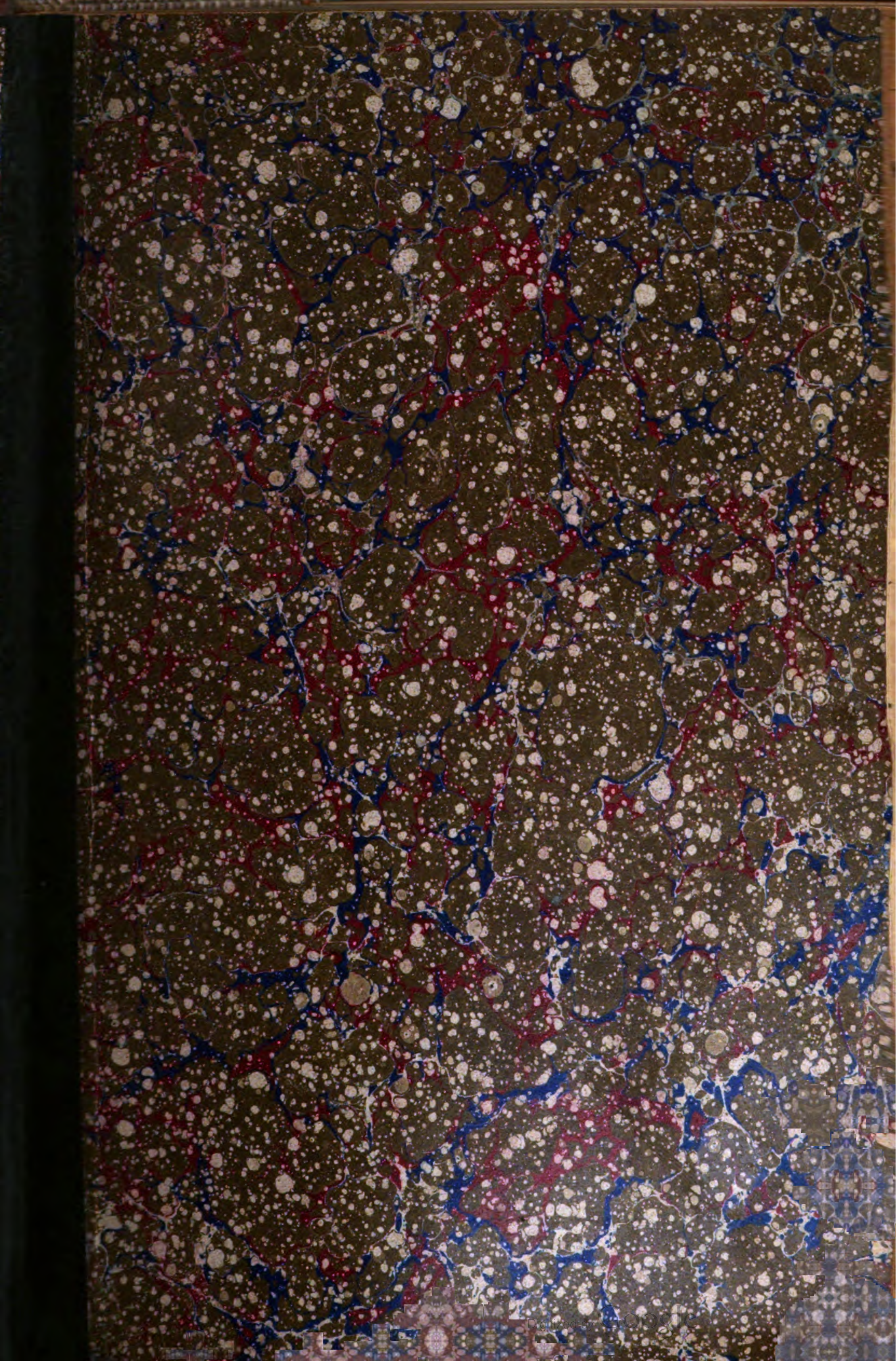




Über die Natur des Schwefels
in einigen organischen Verbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

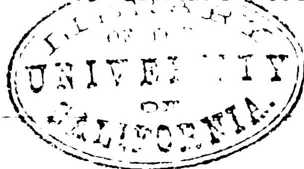
VORGELEGT VON

ADOLF HEINEMANN

AUS

MAGDEBURG.

GÖTTINGEN 1891.



Druck der Robert Wapler'schen Buchdruckerei
Magdeburg.

Referent: Herr *Professor Dr. Wallach.*

Termin der mündlichen Prüfung: **4. März 1891.**

Einleitung.

In der Entwickelung der Lehre von der Struktur der kohlenstoffhaltigen Verbindungen bedeuten die in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten gemachten Versuche, räumliche Anschauungen für die Erklärung gewisser, bis dahin unverständlich gebliebener Isomerien zu verwerten, einen wichtigen Fortschritt.

Den ersten Anstoss zur Entwickelung der stereochemischen Lehren gab der Umstand, dass eine Anzahl von Kohlenstoffverbindungen bekannt geworden war, welche in chemischer Beziehung notwendig strukturidentisch sein mussten, die in der That aber einander isomer waren.

Die Isomerie der vier Weinsäuren, das verschiedene Verhalten derselben in optischer Beziehung liessen sich in der glänzendsten Weise durch van't Hoff's Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom erklären.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung ergab sich, dass dieses asymmetrische Kohlenstoffatom in keiner optisch aktiven organischen Verbindung fehlte.

Auch Isomerien, wie die der Fumar- und Maleïnsäure, konnten unter Zuhülfenahme der räumlichen Lagerung der Atome von Wislicenus sehr anschaulich erklärt werden.

Durch die Forschungen von Baeyer, V. Meyer und Auwers wurde die Theorie zu einer durchaus wahrscheinlichen, ja sogar notwendigen gemacht.

Die Untersuchungen blieben jedoch nicht auf Verbindungen des Kohlenstoffatoms beschränkt.

Auch bei den Verbindungen des Stickstoffs, bei den Oximen, ergaben sich bald Isomerien, die auf räumliche Lagerung der Atome hinwiesen, und durch stereochemische Vorstellungen allein sich erklären liessen.

Die Arbeiten von Hantzsch und Werner, V. Meyer und Auwers, Beckmann sind zwar noch nicht zum Abschluss gebracht, jedenfalls erweisen sie jedoch das Vorhandensein physikalischer Isomerien in den Verbindungen des Hydroxylamins.

Der Einfluss anderer mehrwertiger Elemente auf geometrische Isomerien ist bisher noch nicht untersucht worden.

Es lag aber nahe, das Verhalten des Schwefels in dieser Hinsicht zu studieren, zumal da der Schwefel ein so häufig vorkommender Bestandteil organischer Verbindungen ist.

Indessen waren hier noch einige Ueberlegungen notwendig.

Geometrische Isomerien sind bisher nur beobachtet worden am vierwertigen Kohlenstoff, und am drei- oder fünfwertigen Stickstoff.

Der Schwefel tritt nun zwei-, vier- und sechswertig auf, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Trimethylsulfinjodür und die Sulfonsäuren ergeben.

In den Verbindungen des zweiwertigen Schwefels sind derartige Isomerien noch nicht beobachtet worden, vielleicht auch gar nicht möglich.

Jedenfalls würde in solchen die Art der Isomerie eine noch weit feinere sein als in den bis jetzt bekannten geometrischen Isomerien, wenn man sich dieselben nach der Theorie von V. Meyer und Riecke[1]) vorstellt.

---

[1]) Ber. XXI, S. 946.

Bei Verbindungen des sechswertigen Schwefels andrerseits werden die Verhältnisse an sich schon kompliziertere sein.

Nur die Verbindungen des vierwertigen Schwefels werden denen des Kohlenstoffs unmittelbar vergleichbar sein, und Analogien erwarten lassen.

Nun sind aber schwefelhaltige Verbindungen, in denen der Schwefel unzweifelhaft vierwertig auftritt, nur in geringer Zahl bekannt.[1])

Andererseits ist auch die Frage nach der Wertigkeit des Schwefels noch für viele Verbindungen eine offene, ebenso die, ob der Schwefel an sein bivalentes Atom stets noch Atomgruppen anzulagern gestattet.

Die vorliegende Arbeit hatte nun den Zweck, Vorstudien in diesen Richtungen zu machen.

Sie zerfällt den oben angegebenen Zielen gemäss in zwei Teile:

1. Versuche, Verbindungen mit vierwertigem Schwefel darzustellen, in welchen dieses Element als asymmetrisch anzusehen wäre.

2. Versuche, welche bezwecken, die Wertigkeit und die Art der Bindung des Schwefelatoms in einigen, schon mehrfach untersuchten Verbindungen weiter aufzuklären.

Es ist dann noch zu untersuchen, ob der zweiwertige Schwefel in diesen Verbindungen im Stande ist, durch Anlagerungen vierwertig aufzutreten.

Zu diesen zuletzt angeführten Versuchen verwendete ich Verbindungen aus der Gruppe der Thioharnstoffe.

Obwohl der Stickstoff in diesen Verbindungen die Verhältnisse komplizierter gestaltet, so boten doch die leichte Zugänglichkeit, sowie die Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit dieser Körper grosse Vorteile.

Die Untersuchung ergab nun in Betreff der Isolierung einer Verbindung mit asymmetrischem Schwefelatom negative Resultate.

---

[1]) Die Arbeit von Michaëlis und Godchaux über aromatische Sulfine (Ber. 1891, S. 757) konnte nicht berücksichtigt werden, da sie erst nach Abschluss der vorliegenden veröffentlicht wurde.

Jedoch ergaben sich bei dem Thiocarbanilid $C_{13} H_{12} N_2 S$ und dem Phenylsulfurethan $C_9 H_{11} O N S$ bei den Versuchen der Anlagerung von Jodmethyl und Monobromessigsäure in der Kälte mehrere Zwischenprodukte, die den früheren Bearbeitern dieses Gebiets entgangen waren, da sie ihre Versuche bei höherer Temperatur angestellt haben.

Diese Verbindungen sind geeignet, die Konstitution der Thiohydantoïne, die als Endprodukte der Reaktion auftreten zu beweisen und den Verlauf der Umsetzung vollständig klarzulegen.

Es ergeben sich also folgende Teile der Untersuchung:

I. Versuche der Darstellung einer Verbindung mit asymmetrischem Schwefelatom.

a) Einwirkung von Propyljodid auf Methyl-äthyl-sulfid.
b) Einwirkung von Bromessigsäure auf Methyl-äthyl-sulfid.

II. Versuche der Darstellung von Verbindungen mit vierwertigem Schwefelatom.

a) Einwirkung von Jodmethyl auf Thiophen.
b) Einwirkung von Jodmethyl auf Thiocarbanilid.
c) Einwirkung von Bromessigsäure auf Thiocarbanilid.
d) Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylsulfurethan.
e) Einwirkung von Bromessigsäure auf Phenylsulfurethan.

I. Versuche der Darstellung einer Verbindung mit asymmetrischem Schwefelatom.

A. Einwirkung von Propyljodid auf Methyl-äthyl-sulfid.

Da ich in den Homologen des Trimethylsulfinjodids Verbindungen vermutete, die für die Darstellung von Körpern mit asymmetrischem Schwefelatom sich eigneten, so versuchte ich ein Methyl-äthyl-propyl-sulfinjodid darzustellen, die einfachste Verbindung dieser Art, in der der Schwefel mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verkettet ist.

Das *Methyl-äthyl-propyl-sulfinjodid* $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S < \begin{matrix} C_3H_7 \\ J \end{matrix}$ entsteht aus gleichen Molekülen Methyl-äthyl-sulfid und Propyljodid bei längerem Stehen im geschlossenen Rohr in der Kälte.

Verwendet wurden Normal- und auch Isopropyljodid.

Aus den entstandenen öligen Produkten versuchte ich dann die Chloride, die Hydroxylverbindungen und mehrere Doppelsalze darzustellen.

Es zeigte sich jedoch bald, dass einerseits die Darstellung sehr schwierig und langwierig war, andrerseits hatten alle diese Verbindungen zumal bei geringer Erwärmung eine grosse Neigung, die entsprechenden Trimethylsulfinverbindungen, also die einfachsten dieser Art, zurückzubilden, sodass die Ausbeute eine überaus geringe war.

Die Doppelsalze mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Kupferchlorid krystallisierten sehr schlecht, und boten nur geringe Garantien für ihre einheitliche Zusammensetzung aus dem erwähnten Grunde.

Besonders machte sich ein Uebelstand geltend.

Die Salze konnten ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht umkrystallisiert und auf diese Weise gereinigt werden.

Aus allen diesen Gründen wurden diese Untersuchungen aufgegeben, zumal da ich ein Arbeitsgebiet des Herrn Professor Klinger berührte, der mir mitteilte, dass auch er in dieser Richtung arbeiten lasse, und in jeder Hinsicht meine Beobachtungen bestätigte.

B. Einwirkung von Bromessigsäure auf Methyl-äthyl-sulfid.

Meine Aufmerksamkeit richtete sich nun auf eine andere Gruppe von Schwefelverbindungen.

Es sind dies die sogenannten Thetinverbindungen, über die bisher nur Arbeiten von Crum Brown und Letts[1]) vorliegen.

Diese Forscher erhielten aus Bromessigsäure und Dimethylsulfid einen Körper $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > S < \begin{matrix} Br \\ CH_2 \cdot COOH, \end{matrix}$ den sie Dimethylthetinbromid nennen.

Diese Verbindung zeigt in Bezug auf ihre Reaktionen wie auch in ihren Derivaten die mannigfachsten Analogien zu den Sulfinverbindungen.

Auch bei diesen Körpern ist jedoch die Dimethylverbindung die beständigste, so dass die Homologen, die sich weit schwerer bilden, leicht in diese übergehen.

Aus Methyl-äthyl-sulfid und Bromessigsäure erhielt ich in der Kälte ein dickes Öl, wovon im Verlauf von acht Tagen etwa zwei Drittel erstarrten.

Die Krystalle fingen schon bei 65^0 an zu sintern und schmolzen klar bei 74^0, bei 100^0 schien die entstandene Flüssigkeit unter Zersetzung zu sieden.

Die Verbindung wurde mit kaltem Äther, in dem sie wenig löslich ist, gewaschen und dann analysiert.

---

1) Jahresbericht 1878, 681. Edinburgh. Soc. Trans. 28,571.

Die Analyse fiel sehr ungenau aus, machte jedoch die Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S < \begin{matrix} Br \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ wahrscheinlich.

Es ergaben nämlich:

0,3673 g Substanz 0,3638 g CO_2 und 0,1574 g H_2O
0,3013 g Substanz 0,3144 g CO_2 und 0,1506 g H_2O
0,3188 g Substanz 0,2836 g Ag Br.

	Berechnet für: $C_5H_{11}O_2SBr$	Gefunden: I.	II.	III.
C	27,90	27,01	28,45	—
H	5,13	4,77	5,57	—
Br	37,18	—	—	37,86

Bei längerem Stehen an der Luft färbte sich der Körper braun, wohl in Folge der Ausscheidung von Brom.

Die Verbindung war äusserst hygroskopisch, so dass sie nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Ausserdem griffen ihre Dämpfe die Augen sehr heftig an, eine Eigenschaft, die auch in geringerem Grade meine späteren Additionsverbindungen aus Bromessigsäure zeigten.

Wegen dieser unangenehmen Eigenschaften und der geringen Aussicht, den Körper rein zu erhalten, wurden auch diese Untersuchungen aufgegeben.

II. Versuche der Darstellung von Verbindungen mit vierwertigem Schwefelatom.

A. Einwirkung von Jodmethyl auf Thiophen.

In seiner Arbeit über das Thiophen erwähnt V. **Meyer**[1]) beiläufig, dass Jodmethyl auf Thiophen nicht einwirke.

Ich wiederholte den Versuch in der Hoffnung, dass nach längerer Zeit eine Einwirkung vielleicht eintreten würde.

---

[1]) Ber. XVI, S. 1472.

Jedoch selbst nach mehreren Monaten war eine solche nicht zu bemerken.

Ein Gemisch von Thiophen und Jodmethyl liess sich direkt durch fraktionierte Destillation scheiden.

Das Schwefelatom im Thiophen gestattet also Anlagerungen nicht.

B. Einwirkung von Jodmethyl auf Thiokarbanilid.

Da die bisher beschriebenen Versuche positive Resultate nicht ergaben, so suchte ich nun nach einer gut charakterisierten Gruppe von Verbindungen mit zweiwertigem Schwefelatom, um aus diesen Verbindungen mit vierwertigem Schwefel durch Anlagerung von Jodmethyl darzustellen.

Eine solche Gruppe bot sich mir in den Thioharnstoffen.

Die bequeme Zugänglichkeit des Thiorkarbanilids liess mich zuerst an diesem Anlagerungen von Jodmethyl unternehmen.

Bevor ich jedoch zu den Versuchen selbst übergehe, sei mir gestattet, eine Reihe von älteren Arbeiten in diesem Gebiete anzuführen.

Die ersten Untersuchungen rühren von Claus[1]) her, der die Einwirkung von Brom und Bromäthyl, Jodäthyl und Acetylchlorid auf den Thioharnstoff studierte.

Derselbe beschreibt die entstandenen Additionsprodukte, scheint jedoch seine Arbeiten nicht zum Abschluss gebracht zu haben.

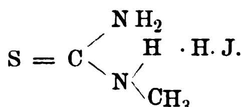
Es folgen dann die Arbeiten von Bernthsen und Klinger,[2]) die aus Thioharnstoff und Jodmethyl, sowie aus Thioharnstoff und Benzylchlorid Additionsverbindungen erhielten.

---

1) Ber. VII, S. 236.
Ber. VIII, S. 42.
Ann. 179, S. 145.

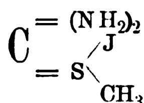
2) Ber. XI, S. 492.
Ber. XII, S. 574.

Diese Forscher sind die einzigen, die in den Reaktionsprodukten den Schwefel vierwertig anzunehmen geneigt sind. Sie wiesen nach, dass die Verbindung



von der von ihnen erhaltenen verschieden ist.

Der von ihnen dargestellten gaben sie die Formel:



Auch die Arbeiten Wallach's[1]) über die Tautomerie der Thiamide von Säuren müssen hier erwähnt werden, da sie geeignet sind, Aufschluss über die Konstitution derartiger Verbindungen zu geben.

Die Untersuchungen von Will[2]) erstrecken sich auf die Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Thiokarbanilid.

Will stellte die Reaktionen stets bei höherer Temperatur an.

Nach seiner Angabe arbeitend erhielt ich aus Jodmethyl und Thiokarbanilid ein gelb bis braun gefärbtes Produkt, $C \begin{matrix} = (NH \cdot C_6H_5)_2 \\ = S \end{matrix} + J\,CH_3$, das mit meinem unter anderen Versuchsbedingungen erhaltenen identisch ist.

Will hat dieses Produkt, das er für ein jodwasserstoffsaures Salz hält, nicht weiter untersucht, er hat sich darauf beschränkt, den Jodgehalt desselben festzustellen.

Auf diese Arbeit muss ich später noch genauer eingehen.

Rathke[3]) stellte analoge Körper aus Bromäthyl und Thiokarbanilid her.

---

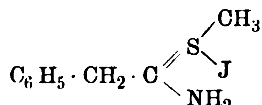
1) Ber. XI, S. 1590.

2) Ber. XIV, S 1485.
Ber XV, S. 338.

3) Ber. XIV, S. 1774.

Bernthsen[1]) erwähnt einmal ein Additionsprodukt aus Jodmethyl und Phenylacetothiamid, in dem er vierwertigen Schwefel vermutet.

Er giebt diesem die Formel:



Bernthsen und Friese[2]) liessen Jodmethyl mehrfach auf Thioharnstoffe einwirken, um so zu mehrfach methylierten Verbindungen zu gelangen.

Seitdem ist über diese Körper nichts veröffentlicht worden, und ich möchte nunmehr nach Angabe der einschlägigen Literatur zu meinen Versuchen übergehen.

Gleiche Moleküle von Thiokarbanilid (20 g) und Jodmethyl (12,5 g) wurden mit einander vereinigt, und das Gemisch mit wenigen Tropfen Alkohol durchfeuchtet.

Es wurde stets in der Kälte gearbeitet, da es vorauszusehen war, dass Verbindungen mit vierwertigem Schwefel, wenn sie überhaupt entständen, sehr zersetzlich sein würden.

Nach etwa 24 Stunden war eine harte durchscheinende Masse entstanden.

An der Aussenseite des Reaktionsproduktes befanden sich grosse, gut ausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System angehören.

Da dieselben wasserhell und durchaus einheitlich erschienen, so konnten sie sofort analysiert werden. Der Körper schmolz glatt bei 164^0.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

Es ergaben:

0,3018 g Substanz 0,1898 g Ag J und 0,1903 g $Ba\,SO_4$

0,4428 g Substanz 31 ccm feuchten Stickstoff bei 21^0 und 745 mm Druck.

0,4392 g Substanz 31,1 ccm feuchten Stickstoff bei 23,5^0 und 744 mm Druck.

---

1) Ann. 192, S. 57.

2) Ber. XV, S. 553.
Ann. 211, S. 85.

0,3804 g Substanz 0,6253 g CO_2 und 0,1598 g H_2O
0,3329 g Substanz 0,1278 g H_2O

Berechnet für:				Gefunden:		
$C_{14}H_{15}N_2JS$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	45,40	—	—	—	44,85	—
H	4,07	—	—	—	4,68	4,27
N	7,59	—	7,81	7,79	—	—
J	34,28	33,98	—	—	—	—
S	8,66	8,66	—	—	—	—

Es ist also eine einfache Anlagerung des Jodmethyls an das Thiokarbanilid eingetreten.

Den entstandenen Körper $C_{14}H_{15}N_2JS$ werde ich im Folgenden *„Jodmethylat des Thiokarbanilids“* nennen.

Anmerkung. Der Analyse dieses sowie aller folgenden Körper standen mancherlei Schwierigkeiten im Wege.

Die Bestimmungen von Jod und Schwefel nach Carius gingen nicht sehr glatt. Es dauerte oft 6—8 Stunden, bis der Körper bei einer Temperatur von etwa 225° vollständig zersetzt wurde.

Oft fand sich auch dann noch Mono- oder Dinitrobenzol in ziemlicher Menge in dem Bombeninhalt.

Diese Erscheinung trat besonders bei den später beschriebenen Anlagerungen der Bromessigsäure ein.

Die Verbrennungen waren ohne Ausnahme schwierig anzustellen.

Es scheint fast, als ob bei höherer Temperatur Jod- oder Schwefelalkyle sich abspalten, und nur gar zu leicht das Rohr unzersetzt verlassen.

Eine vorgelegte Silberspirale verbesserte die Resultate, jedoch auch beim vorsichtigsten Verbrennen trat häufig plötzliche Gasentwickelung ein.

Die Stickstoffbestimmungen einzelner der erhaltenen Verbindungen gaben stets über $^1/_2$% Stickstoff mehr, als berechnet war.

Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak nach Kjeldahl, zu der ich mehrfach greifen musste, ergab weit bessere Resultate.

Ähnliche Beobachtungen erwähnen auch Nencki[1]) und Jäger[1]) in ihren Arbeiten.

Auch diese fanden Schwierigkeiten bei der Analyse derartiger Körper.

Die von Nencki[1]) erwähnte Neigung seiner Verbindungen zur Bildung von Farbstoffen war auch bei den hier beschriebenen Verbindungen vorhanden. Bei längerem Stehen an der Luft trat gewöhnlich eine intensive Rotfärbung ein.

Am Rande von Filtern entstand dieselbe oft schon nach wenigen Stunden.

Jedoch konnten diese gefärbten Verbindungen nicht isoliert werden.

Beim Lösen in Äther verschwand die rote Farbe. Der etwas gelblich gefärbte Äther liess beim Verdunsten den roten Körper nicht wieder entstehen.

Vielleicht sind diese Färbungen nur dem oxydierenden Einfluss der Luft zuzuschreiben.

Verhalten des Jodmethylats gegen Lösungsmittel.

Von kalten Lösungsmitteln wird das Jodmethylat $C_{14}\ H_{15}\ N_2\ J\ S$ fast gar nicht gelöst.

In heissen Lösungsmitteln ist es dagegen löslich.

Wasser, Äthylalkohol und besonders Methylalkohol lösen in der Wärme den Körper ziemlich leicht.

Jedoch nimmt die wässerige Lösung nun stark saure Reaktion an, und beim Erkalten fällt nicht der ursprüngliche Körper wieder aus.

Es ist Jodwasserstoff ausgetreten aus dem Molekül $C_{14}\, H_{15}\, N_2\, SJ$, und es bleibt zurück ein Körper $C_{14}\ H_{14}\ N_2\ S$.

Es ist also unmöglich, das Jodmethylat durch Umkrystallisation zu reinigen. Ebenso lassen sich Derivate des ursprünglichen Körpers auf dem Wege der Umsetzung in Lösung nicht darstellen, da auch aus der alkoholischen

[1]) J. f. pr. Ch. 224, S. 3 und 19.

Lösung die Verbindung nicht wieder ganz rein ausfiel. Beim Kochen des Jodmethylats mit Wasser entsteht also ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{14} H_{14} N_2 S$.

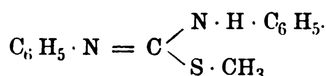
Es ist dies eine Verbindung, die Will bereits analysiert und eingehend untersucht hat.

Will[1]) stellt dieselbe dar durch Erhitzen von Thiokarbanilid und Jodmethyl am Rückflusskühler, und Verseifen des entstandenen Körpers mit Natronlauge.

Das Zwischenprodukt, nach Will das Jodwasserstoffsalz des Methyläthers, ist auf diesem Wege wohl kaum rein darzustellen, und von Will nicht weiter untersucht.

Er beschränkt sich auf die Angabe einer Jodbestimmung.

Die Konstitution des Körpers $C_{14} H_{14} N_2 S$ ist nach Will


$$C_6 H_5 \cdot N = C \begin{matrix} \diagup N \cdot H \cdot C_6 H_5. \\ \diagdown S \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Jedenfalls ist die Methylgruppe an den Schwefel gebunden, eine Thatsache, die sich durch Spaltungen beweisen lässt.

Will nennt den Körper, den er durch Verseifung erhielt, den *Methyläther des Thiokarbanilids*. Diesen Namen werde auch ich im Folgenden gebrauchen.

Das Produkt, das ich aus kochenden Lösungen erhielt, erwies sich nun als identisch in jeder Beziehung mit dem von Will erhaltenen Methyläther.

Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse bestätigten die Übereinstimmung, sodass von einer Analyse Abstand genommen werden konnte.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, vor allem Methylalkohol und Äther. Aus Äther lässt sie sich in langen Nadeln erhalten, die bei 110° schmelzen.

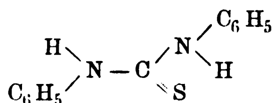
Daraus ist zu ersehen, dass die Verbindung von dem ursprünglichen Jodmethylat gänzlich verschieden ist.

Aus dem Verhalten dieser beiden Körper lassen sich nun folgende

[1]) Ber. XIV, S. 1485.

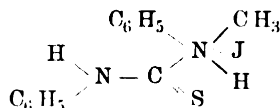
Theoretische Schlüsse über den Verlauf der Anlagerung des Jodmethyls an das Thiokarbanilid ziehen.

Von vornherein sind drei Möglichkeiten vorhanden. Da dem Thiokarbanilid mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel



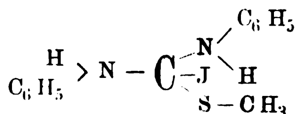
zukommt, so können Anlagerungen eintreten:

1. *Am Stickstoff* unter der Annahme, dass das Stickstoffatom nun fünfwertig wird. Dem Zwischenprodukt käme dann die Formel zu:

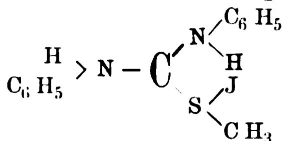


2. *Am Kohlenstoff und Schwefel* unter Lösung der doppelten Bindung zwischen diesen Atomen.

Alsdann träte das Jodatom an den Kohlenstoff, die Methylgruppe an den Schwefel in folgender Weise:



3. *An das Schwefelatom* allein unter Bildung einer den Sulfinjodiden ähnlichen Verbindung:



Eine nähere Betrachtung dieser Möglichkeiten ergiebt nun Folgendes:

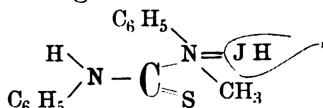
1. Die Anlagerung am Stickstoffatom ist nicht anzunehmen aus mehreren Gründen.

Es lässt sich nicht absehen, warum nur *ein* Stickstoff-Atom diese Additionsfähigkeit haben sollte, zumal da häufig schon grosse Neigung zur Bildung von Tetra-

ammoniumbasen beobachtet wurde, wie die leichte Bildung des Tetramethylammoniumjodids zeigt.

Andrerseits ergeben aber Spaltungsversuche stets das Auftreten von Methylmerkaptan, dessen Entstehung unter dieser Annahme kompliziertere Umsetzungen nötig macht.

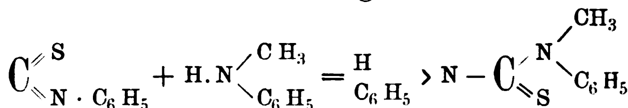
Jedenfalls müsste aber das durch Natronlauge erhaltene Verseifungsprodukt folgende Zusammensetzung zeigen:



Diese Verbindung entsteht jedoch nicht.

Zur Vergleichung mit dem Methyläther des Thiokarbanilids wurde die oben erwähnte am Stickstoff methylierte Verbindung nach einer von Gebhard[1]) angegebenen Reaktion dargestellt.

Aus gleichen Molekülen Monomethylanilin und Phenylsenföl entstand dieselbe nach folgender Reaktion:



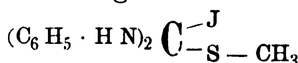
Diese Verbindung zeigte jedoch andere Eigenschaften als der Methyläther des Thiokarbanilids.

Ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 87^0, also weit niedriger als der des Methyläthers (110^0).

Die ausserordentlich grosse Löslichkeit in heissem Alkohol und in Lösungsmitteln wie Benzol und Eisessig weichen von den beim Methyläther gemachten Beobachtungen ab.

2. Die zweite Annahme würde den Verlauf der Umlagerung ganz befriedigend erklären.

Die doppelte Bindung von Kohlenstoff und Schwefel würde gelöst unter Bildung von:



Es könnte hieraus dann das jodwasserstoffsaure Salz

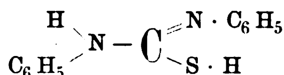
---

1) Ber. XVII, S. 2089.

des Methyläthers und dann der Methyläther des Thiokarbanilids selbst entstehen.

Jedoch würde eine Verbindung $C\begin{matrix}-X_3\\-J\end{matrix}$ wahrscheinlich sich verseifen lassen zu $C\begin{matrix}=X_3\\-OH\end{matrix}$.

Eine derartige Verseifung tritt jedenfalls nicht ein. Ein Bindungswechsel des Thiokarbanilids in:



wäre ebenfalls möglich.

Durch Anlagerung von Jodmethyl entstände dann das jodwasserstoffsaure Salz des Methyläthers



und daraus der Methyläther selbst.

Unzweifelhaft ist ein solcher Bindungswechsel in alkalischer Lösung beobachtet worden.

Jedoch spricht gegen diese Weise der Erklärung das gänzliche Fehlen von Alkalien bei der Reaktion des Jodmethyls und des Thiokarbanilids.

Beim Austausch der Methylgruppe gegen Wasserstoff entsteht vielmehr Jodwasserstoff, der die Umsetzung jedenfalls erschweren würde.

Auserdem müsste auch im Molekül eine Atomverschiebung eintreten, die mit der bei der Reaktion herrschenden Temperatur kaum in Einklang zu bringen ist, zumal wenn man berücksichtigt, dass die Umsetzung und Lösung des Thiokarbanilids in heisser, konzentrierter Natronlauge nicht eben schnell vor sich geht.

Ein anderer Grund gegen diese Annahme ergiebt sich aus dem Verhalten des Jodmethyls gegen Phenylsulfurethan $C\begin{matrix}=N\cdot C_6H_5\\-SH\\-O\,C_2H_5\end{matrix}$, mit dem es derartige Additionen nicht bildet.

Für das Phenylsulfurethan ist diese Konstitution weit wahrscheinlicher, als fürs Thiokarbanilid, eine Annahme,

die schon Liebermann[1]) erwähnt, und für welche ich später noch einige Gründe anführen werde.

Ein Versuch, das ursprüngliche Jodmethylat darzustellen aus dem Will'schen Methyläther $C_{14} H_{14} N_2 S$ und Jodwasserstoff gelang nicht.

In der Kälte schien eine Einwirkung nicht einzutreten.

Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Methyläthers mit Jodwasserstoffsäure entstand unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft ein Perjodid.

Es bildeten sich Krystalle von der Farbe und dem Aussehen des Jodes.

Die entstandene Verbindung war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, sowie in anderen organischen Lösungsmitteln.

Sie schmolz bei 125^0.

Eine Analyse des Perjodids nach Carius ergab aus 0,2201 g Substanz, 0,2734 g Ag J. Daraus berechnen sich 67,13 % J. Diese Zahl würde ungefähr stimmen auf die Verbindung $C_{14} H_{14} N_2 S + 2 J H + J_2$, in welcher 67,51 % vorhanden sind.

Weitere Analysen mit $^1/_{100}$ normaler schwefliger Säure ergaben, dass etwa die Hälfte des Jodgehalts in der Form von freiem Jod vorhanden war.

Jedoch stimmten die Analysen schlecht untereinander, sodass die Analyse wegen der mangelhaften Reinheit des Materials aufgegeben wurde.

3. Die dritte Annahme setzt voraus, dass der Schwefel im Jodmethylat des Thiokarbanilids vierwertig auftritt.

Diese Voraussetzung scheint mir die wahrscheinlichste zu sein, obwohl positive Beweise dafür nicht zu erbringen sind.

Ein Verseifungsversuch des Jodmethylats mit feuchtem Silberoxyd führte zu keinem Resultat.

Es hätte möglicherweise eine Sulfinbase aus dem Körper entstehen können durch Austausch des Jodatoms

---

[1]) Ann. 207, S. 143.

gegen die Hydroxylgruppe. Diese Reaktion trat jedoch nicht ein. Eine Verbindung mit den stark basischen Eigenschaften der Sulfinhydroxyde konnte nicht isoliert werden.

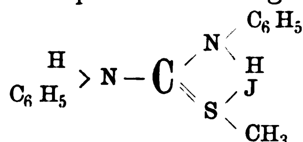
Bernthsen und Klinger[1]) geben an, dass aus dem Jodmethylat des Thioharnstoffs sich Basen hätten darstellen lassen durch Verseifung.

Die Verbindung des Jodmethyls mit Thiorkarbanilid scheint jedoch zu sehr zur Abspaltung von Jodwasserstoff zu neigen, als dass hier derartige Reaktionen noch mit Erfolg anzustellen sind.

Es wirken vielleicht die negativen Phenylgruppen im Molekül dabei sehr stark mit.

Es liessen sich die Umlagerungen des Jodmethylats unter der Voraussetzung eines vierwertigen Schwefelatoms recht gut erklären.

Es käme dem Körper alsdann folgende Formel zu:



Diese Verbindung ist jedoch nur in der Kälte beständig, bei höherer Temperatur und besonders in Lösung zersetzt sie sich.

Die Sulfinjodide zerfallen in der Wärme wieder in ihre Komponenten, da das Schwefelatom alsdann dazu neigt, die geringste Wertigkeit anzunehmen, in gleicher Weise wie andere Atome mit wechselnder Valenz.

Die vorliegende Verbindung sollte also auch Jodmethyl wieder abspalten und das Thiokarbanilid zurückbilden.

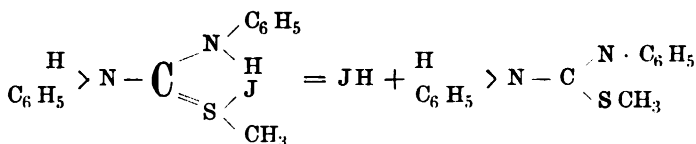
Hier wirkte jedoch die Affinität des Jods auf das Wasserstoffatom mit.

Da das Schwefelatom zweiwertig werden kann durch Lösen der doppelten Bindung zum Kohlenstoff und Abspalten von Jod, so kann in dieser Weise das freie Jod mit dem Wasserstoff eines Anilinrestes austreten, indem

---

[1]) Ber. XI, S. 492.

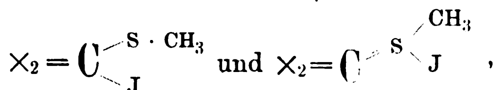
nunmehr Kohlenstoff und Stickstoff doppelt gebunden werden:



Die Lösung der doppelten Bindung beim Schwefelatom kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass durch die Anlagerung die Stärke der Bindungen, auch der zum Kohlenstoff, gelockert worden ist.

Auch ist es schwer verständlich, warum der Methyläther mit einer $-N{<}^{H}_{C_6H_5}$-Gruppe ein Jodwasserstoffsalz bilden soll, während das Thiokarbanilid mit zwei derartigen Gruppen Salze nicht entstehen lässt.

Die beiden letzten Annahmen, also:



erklären die Umsetzung vollkommen.

Eine Entscheidung darüber, welche nun als die richtige anzusehen ist, lässt sich jedoch daraus kaum ableiten.

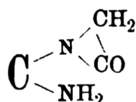
C. Einwirkung von Bromessigsäure auf Thiokarbanilid.

Um zu untersuchen, ob sich auch bei der Anlagerung anderer Gruppen an das Thiokarbanilid derartige Zwischenprodukte isolieren liessen, machte ich mich nun daran, die Einwirkung von Bromessigsäure auf dasselbe zu studieren

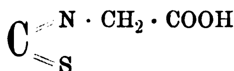
Auch nach dieser Richtung ist schon mehrfach gearbeitet worden. Zu erwähnen sind folgende ältere Arbeiten.

Die Einwirkung von Chloressigsäure auf Thioharnstoff und besonders die Konstitution der hierbei erhaltenen Thioydantoïne wurde längere Zeit hindurch falsch erklärt

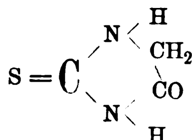
Maly[1]) giebt dem so entstandenen Körper die Formel:



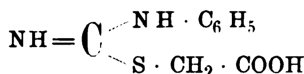
Mulder[2]), Claesson[3]) und Volhard[4]) betrachten ferner die aus Thiohydantoïn erhaltene Senfölessigsäure als



und das Sulfohydantoïn als:



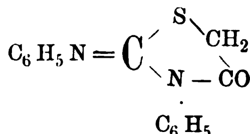
Auch Nencki[5]) ist derselben Ansicht, während Jäger[6]) beim Fortsetzen von Nencki's Arbeiten über die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monamine dem aus Anilin erhaltenen Körper die Formel:



zuerteilt.

Lange[7]) kommt bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Thiokarbanilid zu einem ähnlichen Körper, dessen Formel er durch eingehende Untersuchungen über die Konstitution feststellt.

Er giebt dem so dargestellten Diphenylsulfhydantoïn folgende Konstitution:



---

1) Ber. X, S. 1849.
   Ann. 168, S. 133.

2) Ber. VIII, S. 1264.

3) Ber. X. S. 1352.

4) J. f. pr. Ch. 1874, Bd. 9, S. 8.

5) J. f. pr. Ch. (1877) 124, S. 1.

6) J. f. pr. Ch. 124, S. 17.

7) Dissertation, Göttingen 1880.

Endlich ist noch zu erwähnen die grundlegende Arbeit Liebermann's[1]) über die Sulfhydantoïne, in der dann die Resultate der Arbeiten Liebermann's und seiner Schüler über die Konstitution der Sulfhydantoïne und Sulfurethane zusammengefasst sind.

Alle Autoren arbeiten jedoch bei höherer Temperatur, Liebermann schliesst die Ausgangsmaterialien in Röhren und erhitzt bis auf 160—170⁰.

Ich arbeitete dagegen ohne jede Erwärmung, da ich so einer Zersetzung etwa entstehender Zwischenprodukte vorbeugen konnte.

Mit Bromessigsäure Versuche anzustellen, bewog mich die Angabe von Crum Brown und Letts[2]), die bei der Darstellung der Thetinkörper diese Säure reaktionsfähiger gefunden hatten als Chlor- und Jodessigsäure.

Ich gehe nun zu meinem eigenen Versuche über.

Gleiche Moleküle Thiokarbanilid und Bromessigsäure wurden gemischt. Die Masse begann allmählich sich zu verflüssigen und wandelte sich schliesslich in eine feste, rötlich weisse Substanz um.

Der entstandene Körper schmilzt ohne erhebliche Bräunung bei 242^0.

Bei längerem Stehen am Licht bräunt sich die Substanz, jedoch wird sie durch Waschen mit Äther wieder rein weiss.

Mit schwarzem Glanzpapier bedeckt, blieb sie im Exsiccator Wochen lang ganz unverändert.

Die Analyse der durch Waschen mit kaltem Äther gereinigten Substanz ergab die vollkommene Reinheit des Reaktionsproduktes.

Es ergaben nämlich:

0,4939 g Substanz 0,1836 g H_2O und 0,8933 g CO_2.

0,5041 g Substanz gaben 38 ccm feuchten Stickstoff bei 25^0 und 754 mm Druck.

---

1) Ber. XII, S. 595.
Ber. XII, S. 1588.
Ann. 207, S. 121.

2) Edinburgh, Soc. Trans. 28, S. 571.

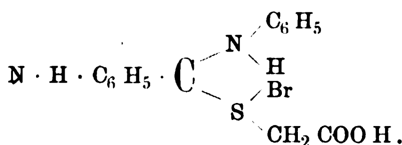
0,3180 g Substanz 17,9 ccm $^1/_{10}$ normal Ammoniak als: 0,2506 g Stickstoff (nach Kjeldahl).

0,2047 g Substanz 0,1031 g $AgBr$ und 0,1320 g $BaSO_4$ (nach Carius bei 225°).

Berechnet für: $C_{15}H_{15}N_2BrSO_2$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	49,03	49,32	—	—	—
H	4,10	4,13	—	—	—
N	7,65	—	8,34	7,88	—
Br	21,77	—	—	—	21,45
S	8,73	—	—	—	8,85

Aus der Analyse geht hervor, dass hier ein direktes Additionsprodukt der Bromessigsäure an das Thiokarbanilid vorliegt, das bisher noch nicht isoliert worden war.

Analog dem Jodmethylat zusammengesetzt, würde ihm also bei Annahme vierwertigen Schwefels folgende Formel zukommen:



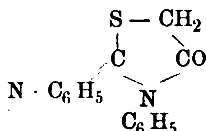
Verhalten der Verbindung gegen Lösungsmittel.

In kalten Lösungsmitteln war die Additionsverbindung unlöslich.

In der Hitze löst sie sich, jedoch sehr schwer in Wasser, leicht in Äthylalkohol, besonders gut in Methylalkohol.

Aus allen Lösungen fällt indessen ein anderer Körper aus von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2SO$.

Es sind aus dem ursprünglichen Molekül ein Molekül Wasser und Bromwasserstoff ausgetreten unter Bildung eines Diphenylsulfhydantoïns von der Formel:



Dieses Sulfhydantoïn erwies sich als identisch mit dem schon von Lange (loc. cit.) dargestellten.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther und schmilzt bei 176⁰.

Es destilliert unter Gelbfärbung.

Die Analyse des mehrfach umkrystallisierten Körpers bestätigte die Uebereinstimmung mit der vermuteten Verbindung $C_{15}\ H_{12}\ N_2\ S\ O$.

Es ergaben:

0,2141 g Substanz 0,1887 g $Ba\ S\ O_4$

0,2656 g Substanz 25,3 ccm feuchten Stickstoff bei 18⁰ und 752 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}\ H_{12}\ N_2\ S\ O$		I.	II.
S	11,95	12,10	—
N	10,48	—	10,84

Da Lange aus den Mutterlaugen dieses Diphenylsulfhydantoïns auch die entsprechende Hydantoïnsäure erhalten hat, so versuchte ich aus der Lösung des Sulfhydantoïns in Wasser Salze der Säure zu fällen.

Dies gelang mir jedoch nicht, während das Verfahren bei einem später noch zu besprechenden ähnlichen Körper zum Ziele führte.

Bei längerem Kochen der Lösung entstand zwar ein Niederschlag mit Quecksilberoxydulnitrat.

Die Analyse ergab jedoch, dass dieses Salz schon ein Zersetzungsprodukt war.

Es ergaben:

0,2070 g Substanz 0,1594 g $Hg\ S$.

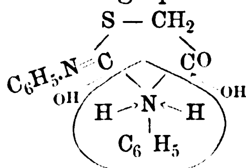
Daraus berechnen sich 66,38 % Hg.

Diese Analyse stimmt ziemlich genau auf $C_9 H_7 O_3 S N Hg$

gleich $N \cdot C_6 H_5 = C \begin{cases} S \cdot CH_2 \cdot COO\ Hg \\ O\ Hg \end{cases}$.

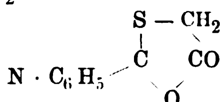
Ich komme auf dieses Salz, das 65,72 % Hg enthält, bei anderer Gelegenheit wieder zurück.

Das Diphenylsulfhydantoïn hat sich also beim Kochen mit Wasser folgendermassen gespalten:



Dabei ist intermediäre Bildung von Diphenylsulfohydantoïnsäure wahrscheinlich.

Es stimmt dies mit Lange's Beobachtungen überein, denn auch dieser erhielt als Nebenprodukt mit dem Diphenylsulfhydantoïn stets aus den Laugen noch Phenylsenfölglycolid $C_9 H_7 NO_2 S$ von der Konstitution



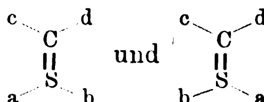
Da nun Phenylsenfölglycolid in der That ein solches Salz giebt, wie ich später zeigen werde, so dürfte hieraus hervorgehen, dass das Diphenylsulfhydantoïn gegen Wasser nicht sehr beständig ist.

D. Anlagerung von Jodmethyl an das Phenylsulfurethan.

Die grosse Neigung des Schwefelatoms im Thiokarbanilid, Atomgruppen anzulagern, veranlasste mich, auch noch andere ähnliche Verbindungen in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Ich suchte jetzt eine Verbindung, in der das Kohlenstoffatom ausser mit Schwefel noch mit zwei verschiedenen Atomgruppen verbunden war.

Es waren hier, falls meine Vermutungen sich bestätigten, Isomerien des vierwertigen Schwefels zu erwarten, die denen der Fumar- und Maleïnsäure ähnelten, also z. B.



Ich wählte zu diesen Versuchen das Phenylsulfurethan

$$C \begin{array}{l} N \begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \\ S \\ O\,C_2H_5 \end{array}$$

, aus dem schon früher von Liebermann Derivate durch die Einwirkung von Chloressigsäure dargestellt wurden.[1])

Darstellung des Phenylsulfurethans.

Nach der von Hofmann angegebenen Methode wurde Phenylsulfurethan dargestellt aus gleichen Molekülen Phenylsenföls und absoluten Alkohols durch mehrstündiges Erhitzen auf 110 — 120⁰ im Paraffinbad.

Die Darstellung ist noch bequemer, wenn man beide Komponenten in eine Glasröhre giebt und dann die zugeschmolzene Röhre im Bombenofen auf 115⁰ erhitzt.

Beim Öffnen der Röhre erstarrt der Inhalt derselben und giebt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther reines Phenylsulfurethan vom Schmelzpunkt 71⁰.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Phenylsulfurethan.

Liebermann[2]) erwähnt diesen Versuch, Jodmethyl direkt an Phenylsulfurethan anzulagern, in seiner Abhandlung und giebt an, dass eine solche Anlagerung hier nicht eintritt.

Da Liebermann stets in der Wärme diese Versuche anstellte, so versuchte ich nun in der Kälte ein Additionsprodukt zu erhalten.

Phenylsulfurethan und Jodmethyl in gleichen molekularen Mengen gemischt, gaben eine Flüssigkeit, die allmählich Krystalle ausschied.

Der Krystallbrei wurde auf Thontellern getrocknet. jedoch ergaben die Schmelzpunktsbestimmungen des erhaltenen Körpers nie übereinstimmende Zahlen.

---

1) Ann. 207, S. 137.
2) Ann. 207, S. 151.

Dies brachte mich auf die Vermutung dass hier ein Gemisch von zwei Körpern vorliege.

Diese Vermutung bestätigte sich auch.

In kaltem Äther konnte ich den einen Bestandteil lösen, während der andere absolut unlöslich darin war.

Der letztere erwies sich als das Jodmethylat des Thiokarbanilids. Er zeigte denselben Schmelzpunkt bei 164° und ergab bei der Analyse folgende Werte:
0,2602 g Substanz, 0,1640 g Ag J und 0,1608 g Ba SO_4

Berechnet für:			Gefunden:
$C_{14}H_{15}N_2JS$			I.
J	33,98	———	34,05
S	8,66	———	8,50

Ob sich jedoch hier das Phenylsulfurethan in Thiokarbanilid umgewandelt und auf diese Weise das Jodmethylat gebildet hat, oder ob schon bei der Bildung von Phenylsulfurethan aus Phenylsenföl und Alkohol nebenher etwas Thiokarbanilid entstanden war, wage ich nicht zu entscheiden.

Jedenfalls ist ein Gemenge von viel Phenylsulfurethan und wenig Thiokarbanilid, der einigermassen übereinstimmenden Löslichkeitsverhältnisse wegen, sehr schwer zu trennen und daher eine Verunreinigung des Phenylsulfurethans schwer zu erkennen.

Der andere Bestandteil des Reaktionsproduktes von Jodmethyl und Phenylsulfurethan war in Äther leicht löslich und erwies sich als unverändertes Phenylsulfurethan, wie folgende Analysen beweisen.

I. 0,2380 g Substanz gaben 0,3123 g Ba SO_4.
II. 0,1888 g Substanz gaben 0,2423 g Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9H_{11}ONS$		I.	II.
S	17,70 %	18,05	17,65.

Es ergiebt sich daraus, dass auch in der Kälte eine Anlagerung des Jodmethyls an das Phenylsulfurethan nicht stattfindet.

Es scheint also, als ob hier das Schwefelatom in anderer Form vorhanden ist, als beim Thiokarbanilid.

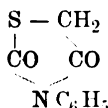
Da das doppelt gebundene Schwefelatom der Gruppe $C \begin{matrix} \diagup X \\ - N \diagup^{R}_{\diagdown H} \\ = S \end{matrix}$ mit Jodmethyl in Reaktion treten kann, so liegt also wahrscheinlich im Phenylsulfurethan die tautomere Form, also $C \begin{matrix} \diagup O\,C_2H_5 \\ = N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown S\,H \end{matrix}$ vor.

Ich komme auf die Frage nach der Konstitution des Phenylsulfurethans später noch einmal zurück.

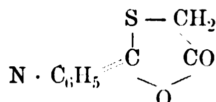
Übrigens ist Liebermann[1]) ebenfalls der Ansicht, dass im Phenylsulfurethan eine SH-Gruppe anzunehmen sei.

E. Anlagerung der Bromessigsäure an das Phenylsulfurethan.

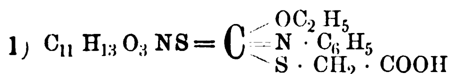
Als Nebenprodukt erhielt Lange (l. c.) bei der Darstellung des Diphenylsulfhydantoïns einen Körper $C_9H_7NO_2S$, dem er folgende Konstitution giebt:



Liebermann fand denselben Körper, als er bei 150 — 160⁰ Chloressigsäure auf Phenylsulfurethan einwirken liess. Er nennt ihn *Phenylsenfölglykolid* und giebt ihm die Konstitution:



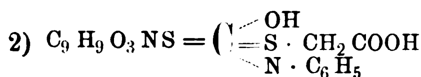
Ich erhielt bei der Einwirkung von Bromessigsäure auf Phenylsulfurethan nach einander vier Körper:



Phenylsulfurethanessigsäure.

---

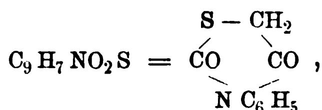
1) Ann. 207, S. 151.



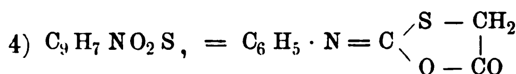
Phenylsulfokarbimidessigsäure,

die ich jedoch nur in Form ihrer Salze isolierte.

3) Ein Isomeres des Phenylsenfölglykolids von der Formel:



das *Phenyldioxythiazol.*



Phenylsenfölglykolid,

das Anhydrid der Phenylsulfokarbimidessigsäure.

Diese Verbindungen werde ich im Folgenden in derselben Reihenfolge, wie oben angegeben, in der ich sie erhielt, beschreiben.

1. Phenysulfurethanessigsäure.

Aus molekularen Mengen Phenylsulfurethan (13 g) und Bromessigsäure (10 g) entstand nach kurzer Zeit eine Flüssigkeit.

Dieselbe erstarrte allmählich zu einer festen, klein krystallinischen Masse von rötlich weisser Farbe. Natürlich wurde auch hier die Reaktion durchaus in der Kälte durchgeführt.

Das entstandene Produkt schmolz bei 133° ohne Zersetzung.

Da der Körper äusserlich dem früher beschriebenen Anlagerungsprodukt der Bromessigsäure an das Thiokarbanilid sehr ähnlich war, so vermutete ich zuerst in ihm einen analogen Körper.

Es war jedoch ein sehr überraschender Unterschied vorhanden.

Das Reaktionsprodukt erwies sich nämlich als vollkommen bromfrei.

Ein zweiter Anlagerungsversuch in der Wintertemperatur, führte jedoch zu demselben Ergebnis.

Ein anderer Versuch wurde so angeordnet, dass durch den Kolben, in dem die Stoffe gemischt sich befanden, ein Strom von trockener Kohlensäure geleitet wurde.

Diese Kohlensäure durchstrich dann beim Austreten aus dem Kolben eine saure Lösung von Silbernitrat.

Auf diese Weise gelang es mir, das Entweichen von Bromwasserstoff nach mehrstündigem Durchleiten festzustellen.

Das Reaktionsprodukt selbst enthielt, wie die Analyse ergab, nur noch Spuren von Bromwasserstoff, die das Resultat der Analyse nicht beeinflussten.

Die Verbindung wurde mit kaltem Äther gewaschen und dann der Analyse unterzogen.

Es ergaben:

0,1486 g Substanz 0,0652 g H_2O und 0,2982 g CO_2.

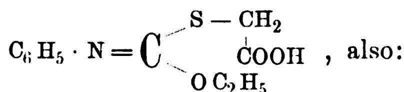
0,1574 g Substanz 9,2 ccm feuchten Stickstoff bei 14^0 und 747 mm Druck.

0,8611 g Substanz, 36,5 ccm $^1/_{10}$ normal Ammoniak oder 0,05101 g Stickstoff (nach Kjeldahl).

0,1928 g Substanz 0,1865 g Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{11}H_{13}O_3NS$		I.	II.	III.	IV.
C	55,17	54,73	—	—	—
H	5,45	4,89	—	—	—
N	5,87	—	6,75	5,91	—
S	13,40	—	—		13,31

Die Formel, die diesem Körper zukommt, ist mit grosser Wahrscheinlichkeit:



$$C_6H_5 \cdot N = C \begin{cases} S - CH_2 \\ \quad\;\; \vert \\ \quad\;\; COOH \\ OC_2H_5 \end{cases} \text{, also:}$$



$$C_9H_{11}ONS + C_2H_3O_2Br = BrH + C_{11}H_{13}O_3NS$$

Auf den Verlauf der Umsetzung komme ich später im Zusammenhang mit dem der übrigen Körper zurück.

Die eben beschriebene Verbindung, die *Phenylsulfurethanessigsäure,* wie ich sie nennen möchte, zeigt die

Eigenschaft, in kalten Lösungsmitteln schwer löslich zu sein. In heissem Wasser löst sie sich, jedoch spaltet sie hier Äthylalkohol ab, und beim Erkalten krystallisiert in langen Nadeln ein weisser, schöner Körper, das *Phenylsenfölglykolid,* $C_9 H_7 O_2 N S$, aus.

Bevor ich jedoch diesen Körper beschreibe, muss erst noch eine andere Substanz erwähnt werden, die aus der Lösung der Phenylsulfurethanessigsäure isoliert wurde.

2. Die Phenylsulfokarbimidessigsäure $C_9 H_9 O_3 NS$.

Die heisse Lösung der Phenylsulfurethanessigsäure in Wasser, ebenso wie das Wasser, das von den ausgeschiedenen Krystallen des Phenylsenfölglykolids abfiltriert war, zeigte eine starke Reaktion auf blaues Lakmuspapier.

Die Säure, die hier vorhanden war, wurde nun nicht isoliert, da sie durch innere Anhydridbildung in Phenylsenfölglykolid übergeht; jedoch gelang es mir, Salze dieser Säure darzustellen.

Mit Quecksilberoxydulnitrat erhielt ich einen Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Nachdem er darauf noch etwa zehn Stunden lang bei 100^0 getrocknet war, wurde das rein weisse Salz analysiert.

Die Verbindung wurde in heissem Wasser suspendiert und das Quecksilber als Sulfid aus der angesäuerten Lösung gefällt.

Es ergaben:

0,2690 g Substanz 0,2053 g Hg S

	Berechnet für: $C_9 H_7 O_3 NS Hg^I_2$	Gefunden: I.
Hg	65,72	65,79 pCt.

Die Verbindung ist also phenylsulfokarbimidessigsaures Quecksilberoxydul.

Diese Formel wurde in der schärfsten Weise bestätigt, durch die Analyse eines schön gelb gefärbten Bleisalzes. das durch Bleiacetat aus der heissen Lösung gefällt wurde

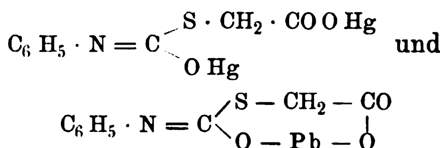
Das sorgfältig getrocknete Salz wurde mit Schwefelsäure abgeraucht und das Blei als Sulfat gewogen.

Es ergaben:

0,3148 g Substanz 0,2292 g $Pb\,SO_4$

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_9\,H_7\,O_3\,NS\,Pb$	I.
Pb	49,73	49,72 pCt.

Diese Salze haben die Konstitution:



Aus der kalten Lösung ergab sich ein saures Bleisalz, das krystallwasserhaltig war.

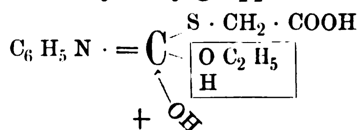
0,2660 g Substanz gaben 0,1116 g $Pb\,SO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_8O_3NS \cdot \frac{Pb}{2} \cdot 2\,H_2O$	I.
Pb 29,05	28,65 pCt.

Dieses Salz ist von dem normalen durch seine weisse Farbe zu unterscheiden.

Diese Salze beweisen also übereinstimmend die Anwesenheit einer Säure $C_9\,H_9\,O_3\,NS$, der *Phenylsulfokarbimidessigsäure.*

Diese kann aus der vorher beschriebenen Phenylsulfurethanessigsäure nur entstehen durch Austausch der Äthoxyl- gegen die Hydroxylgruppe in folgender Weise:



3. Das Phenyldioxythiazol $C_9\,H_7\,O_2\,NS$.

Beim Auflösen der ursprünglichen Substanz, der Phenylsulfurethanessigsäure, in Wasser war stets ein unlösliches Produkt vorhanden.

Am Boden des Gefässes befand sich ein dickes Öl.

Dasselbe konnte auf einem nassen Filter gesammelt werden und wurde sodann mit heissem Wasser, in dem es im Gegensatz zum Phenylsenfölglykolid unlöslich ist, ausgewaschen.

Beim Erkalten erstarrte es zu einer scheinbar sehr feinkrystallinischen oder amorphen Masse.

Diese Verbindung ist bisher noch nicht dargestellt worden. Sie ist als ein *Phenyldioxythiazol* anzusehen.

Ich werde sie vorläufig kurz als die *Isoverbindung* bezeichnen, im Gegensatz zu dem ebenfalls in der Lösung der Phenylsulfurethanessigsäure befindlichen Phenylsenfölglykolid, der *normalen* Verbindung. Ich bemerke schon hier, dass ich diese Bezeichnung wähle, weil beide Verbindungen in der That stellungsisomere sind. (Die Constitution der Verbindung s. S. 38, ff.)

Die Isoverbindung, die ich auf dem eben beschriebenen Wege erhielt, schmolz ziemlich undeutlich. Schon unter 100^0 beginnt sie zu sintern, jedoch erst bei 110^0 tritt eine allmähliche Verflüssigung ein.

Das Öl enthält wahrscheinlich immer noch Spuren von Phenylsenfölglykolid beigemengt, die dann den Schmelzpunkt erhöhen und undeutlich werden lassen.

Die Isoverbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

Die alkoholische Lösung lässt die Verbindung nur sehr schwierig wieder ausfallen.

Gewöhnlich entsteht eine übersättigte Lösung, die auch nach langem Stehen im Exsiccator ölig bleibt.

Die Analyse des Isokörpers ergab folgende Werte:

0,2431 g Substanz 0,0938 g H_2O und 0,4874 g CO_2.
0,1896 g Substanz 0,0887 g H_2O und 0,3794 g CO_2.
0,2300 g Substanz 0,1082 g H_2O und 0,4628 g CO_2.
0,2063 g Substanz 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 13^0 und 754 mm Druck.
0,1326 g Substanz 0,1562 g Ba SO_4.
0,2414 g Substanz 0,2874 g Ba SO_4.

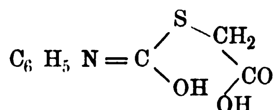
Berechnet für: $C_9 H_7 O_2 NS$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	55,17	54,68	54,67	54,88	—	—	—	pCt
H	5,45	4,30	5,21	5,24	—	—	—	„
S	16,60	—	—	—	—	16,17	16,38	„
N	7,27	—	—	—	7,67	—	—	„
O	15,51	—	—	—	—	—	—	„

Die Isoverbindung hat also dieselbe Zusammensetzung $C_9 H_7 O_2 NS$, wie das normale Phenylsenfölglykolid.

4. Das Phenylsenfölglykolid.

In dem Filtrat, das ich beim Abfiltrieren der (öligen) Isoverbindung erhielt, bildeten sich beim Erkalten des Wassers lange weisse Nadeln, die, von einzelnen Punkten ausstrahlend, ein dickes Geflecht bildeten.

Der hier auskrystallisierende Körper erwies sich als das schon von Lange und Liebermann (l. c.) dargestellte Phenylsenfölglykolid, das innere Anhydrid der oben erwähnten Säure:



Beim Lösen des Phenylsenfölglykolids entsteht stets diese Säure, aus der Lösung bildet es sich wieder zurück.

Der Schmelzpunkt bei 148° und die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Ligroïn, beweisen die Identität dieser Verbindung mit Lange's Phenylsenfölglykolid.

Die Analyse dieses Körpers war sehr schwierig, da es nur schwer gelang, vollkommen analysenreines Material zu erhalten.

Es ergaben:

0,1736 g Substanz 0,2126 g $Ba SO_4$.

0,1642 g Substanz gaben 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 744 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9 H_7 O_2 NS$		I.	II.
S	16,60	16,84	— pCt.
N	7,27	—	6,96 „

Diese Schwefel- und Stickstoffbestimmungen genügten mir, um die Übereinstimmung mit dem Phenylsenfölglykolid zur Gewissheit zu machen.

Die beiden Verbindungen, die ich hier neben einander erhalten habe, zeigen die Eigenschaft, leicht aus der einen Form in die andere überzugehen.

Beim Lösen des auskrystallisierten Phenylsenfölglykolids in Wasser fanden sich häufig wieder einzelne Tröpfchen der Isomeren in der Lösung.

Nach längerem Stehen des trockenen Glykolids an der Luft verliert es jedoch die Fähigkeit, sich in die Isoverbindung umzulagern.

Das Phenylsenfölglykolid scheint überhaupt die stabilere der beiden Verbindungen zu sein.

Beim Stehen an der Luft entsteht stets etwas Phenylsenfölglykolid aus der Isomeren.

In stark saurer Lösung entsteht ausschliesslich die normale Verbindung, eine Erscheinung, die ich später noch mehrfach erwähnen muss.

Hierauf beruht es auch wohl, dass diejenigen, die mit diesen Körpern früher arbeiteten, die Isoverbindung vollständig übersahen.

In der geschlossenen Röhre bei 150^0 verhindert der aus der Chloressigsäure bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff die Bildung der Isomeren.

Die Menge der einen oder der anderen Verbindung, die ich beim Lösen der Phenylsulfurethanessigsäure erhielt, war wechselnd, meist war es weniger von der Iso- als von der Normalverbindung.

Eine sehr gute Ausbeute erhielt ich, als ich die Einwirkung der Bromessigsäure auf Phenylsulfurethan im Exsiccator eintreten liess, das erhaltene, gepulverte

Reaktionsprodukt mit Äther durchfeuchtete und nun heisses Wasser dazu gab.

Zum Schluss stelle ich die charakteristischen Eigenschaften der beiden Isomeren noch einmal neben einander.

	Normalverbindung.	Isoverbindung.
Schmpt.:	148°	110°
löslich:	Wasser, Alkohol, Äther	Alkohol, Äther
Farbe:	reinweiss	gelblichweiss
krystallisiert:	gut	sehr schlecht.

Es war nun noch möglich, dass die eine Verbindung ein Polymeres der anderen sei, obgleich sonst in dieser Gruppe Polymerisationen noch nicht beobachtet sind. Aber auch dieser Einwand wurde durch eine

Bestimmung des Molekulargewichts

beseitigt.

Es ergab sich, dass hier wahre Isomerie vorliegt, eine Thatsache, die ja schon durch das leichte Übergehen der einen Modifikation in die andere wahrscheinlich gemacht war.

Angewendet wurde zur Molekulargewichtsbestimmung das Verfahren von Beckmann, da bei der Löslichkeit beider Körper in Äther eine Bestimmung der Siedepunktserhöhung ermöglicht wurde.

I. Die Isoverbindung.

Der Siedepunkt von 51 ccm absoluten, wasserfreien Äthers wurde erhöht durch:

0,2330 g Substanz um 0,089°
0,2790 g Substanz um 0,110°.

Das gefundene Molekulargewicht 162 weicht also noch immer von dem berechneten 192 ab.

Mangel an Material zwang mich hier abzubrechen.

Die gefundene Zahl genügte ja auch vollkommen, um zu beweisen, dass Polymerie nicht vorlag.

II. Die Normalverbindung.

Der Siedepunkt von 50 ccm reinen Äthers wurde erhöht durch:

0,243 g um 0,088^0
0,513 g um 0,159^0.

Die Siedepunktserhöhung der ersten Menge ergiebt also das Molekulargewicht 162, genau gleich dem Wert, den ich bei Anwendung der gleichen Menge der Isoverbindung erhielt.

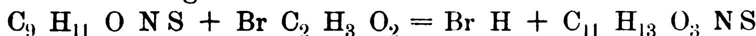
Eine grössere Menge Phenylsenfölglykolid ergiebt aber ein Molekulargewicht 190, das in der überraschendsten Weise mit dem wahren (192) übereinstimmt.

Hierdurch war nun festgestellt, dass in der That wahre Isomerie bei diesen Verbindungen anzunehmen ist.

Es war nun zunächst festzustellen, welcher Art diese Isomerie sei.

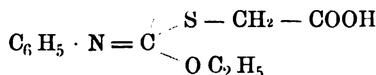
Die Frage, die hier vorliegt, tritt klarer hervor, wenn ich an dieser Stelle noch einmal im Zusammenhang den Gang der Reaktion darstelle.

Die Anlagerung der Bromessigsäure an das Phenylsulfurethan geht so vor sich, dass zuerst unter Austritt von Bromwasserstoff die Phenylsulfurethanessigsäure entsteht nach folgender Reaktion:



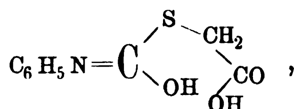
$$C_9\,H_{11}\,O\,N\,S + Br\,C_2\,H_3\,O_2 = Br\,H + C_{11}\,H_{13}\,O_3\,N\,S$$

Die entstandene Verbindung hat die Konstitution:



Diese Art der Anlagerung wird bewiesen durch die Analogie mit den früher besprochenen Additionen des Thiokarbanilids und durch die Spaltung der Derivate, die die Phenylsulfurethanessigsäure ergiebt. Diese Derivate geben nämlich als Spaltungsprodukt stets *Thioglykolsäure*.

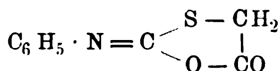
In wässeriger Lösung entsteht aus der Phenylsulfurethanessigsäure die Phenylsulfokarbimidessigsäure:



deren Anhydrid unzweifelhaft das Phenylsenfölglykolid ist.

Letztere Behauptung wird bewiesen durch die Thatsache, dass Phenylsenfölglykolid in Wasser gelöst zur betreffenden Säure wird, und dass die Säure ihrerseits wieder das Phenylsenfölglykolid bildet und als solches auskrystallisiert.

Das Phenylsenfölglykolid hat also mit grosser Wahrscheinlichkeit die Konstitution:



Das isomere Produkt entsteht neben der Säure des Phenylsenfölglykolids.

Es muss also ein Körper sein, der in seiner Konstitution der Säure wie dem Phenylsenfölglykolid nahe steht.

Es handelt sich nun darum, diese Konstitution festzustellen.

In dieser Absicht versuchte ich nun zuerst, auch von dieser Verbindung Salze darzustellen.

Die alkoholische Lösung wurde tropfenweis zu einer heissen Bleiacetatlösung gegossen.

Ich wählte heisse Lösung, um ein Ausfallen unzersetzter Isoverbindung möglichst zu vermeiden.

Nachdem ich dann noch einmal hatte aufkochen lassen, filtrierte ich den Niederschlag ab und kochte ihn mit Alkohol am Steigrohr aus, um die letzten Spuren der Isoverbindung, die sich vielleicht der Reaktion entzogen hatten, zu entfernen.

Das Resultat der Analyse dieses Salzes war ein sehr auffälliges.

0,3480 g Substanz gaben 0,3550 g Pb SO_4.

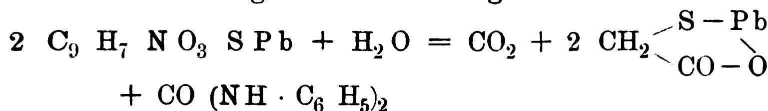
Berechnet für:	Gefunden:
$C_2 H_2 O_2 S Pb$	I.
Pb 69,73	69,67 pCt.

Das Salz war also reines *bleithioglykolsaures Bleioxyd*, wie Claesson[1]) diese Verbindung $CH_2 \begin{matrix} S - Pb \\ CO - O \end{matrix}$ nennt.

[1]) Ann. 187, S. 123.

In der alkoholischen Lauge befand sich reines *Karbanilid*, vollkommen schwefelfrei, vom Schmelzpunkt 235⁰, das durch seine physikalischen Eigenschaften genügend charakterisiert wurde.

Die Verbindung hatte sich also folgendermassen zersetzt:



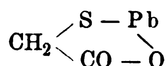
$$2\ C_9\ H_7\ N\ O_3\ S\ Pb + H_2O = CO_2 + 2\ CH_2\left\langle\begin{array}{l} S - Pb \\ CO - O \end{array}\right. + CO\ (NH \cdot C_6\ H_5)_2$$

Ich unterwarf nun das in einer Phenylsenfölglykolidlösung dargestellte Bleisalz denselben Versuchsbedingungen. Das Resultat war genau dasselbe.

Es wurden gefunden *Karbanilid* und *bleithioglykolsaures Bleioxyd.*

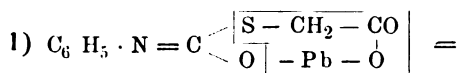
Es ergaben nämlich:

0,3376 g Substanz 0,3432 g Pb SO_4.

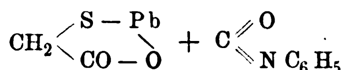
Berechnet für:	Gefunden:
 $CH_2\left\langle\begin{array}{l} S - Pb \\ CO - O \end{array}\right.$	I.
Pb 69,73	69,43 pCt.

Das Phenylsenfölglykolid zerfällt also in derselben Weise wie sein Isomeres.

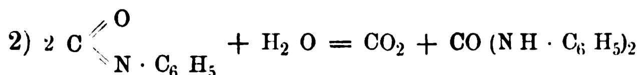
Die Spaltung lässt sich folgendermassen veranschaulichen:



$$1)\ C_6\ H_5 \cdot N = C\left\langle\begin{array}{l} S - CH_2 - CO \\ O\ - Pb - O \end{array}\right. =$$



$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} S - Pb \\ CO - O \end{array}\right. + C\left\langle\begin{array}{l} O \\ N\ C_6\ H_5 \end{array}\right.$$



$$2)\ 2\ C\left\langle\begin{array}{l} O \\ N \cdot C_6\ H_5 \end{array}\right. + H_2\ O = CO_2 + CO\ (NH \cdot C_6\ H_5)_2$$

Für die Konstitution der Isoverbindung ist jedoch damit nur wenig bewiesen.

Die analoge Spaltung der Bleisalze macht es sogar eher wahrscheinlich, dass dieselben identisch sind.

Die Konstitution der Isomeren lässt also eine Umlagerung sehr leicht zu, so leicht, wie es fast nur bei tautomeren Körpern beobachtet ist.

Es ist durch diesen Versuch nur ein neuer Beweis für die Umwandlungsfähigkeit der Isomeren geliefert.

Esterifizierungsversuch.

In die alkoholische Lösung der isomeren Verbindung wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet in der Erwartung, dass auf diese Weise vielleicht ein Äthyläther des Körpers erhalten werden könnte.

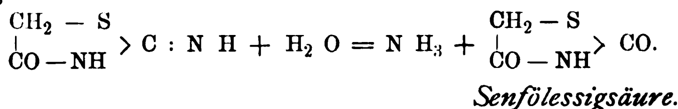
Ein solcher entstand jedoch nicht. Die Einwirkung des Chlorwasserstoffs beschränkte sich auf Umwandlung der Isoverbindung in das Phenylsenfölglykolid, das ja, wie schon erwähnt, in saurer Lösung weit beständiger ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Bevor ich auf die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Isoverbindung näher eingehe, möchte ich erst noch eine Arbeit von Arapides[1]) erwähnen, in der eine Chlorierung der *Senfölessigsäure* $C_3\ H_3\ O_2\ NS$ beschrieben ist.

Die Senfölessigsäure entsteht in derselben Weise aus dem Sulfhydantoïn $NH = C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S - CH_2}{\diagdown NH - CO}$, wie das Phenylsenfölglykolid $C_6\,H_5 \cdot N \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S - CH_2}{\diagdown O - CO}$ aus dem Diphenylsulfhydantoïn $C_6\,H_5\,N = C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S - CH_2}{\diagdown N(C_6H_5) - CO}$; nämlich durch Austausch der Imidgruppe gegen ein Sauerstoffatom.

Nun ist es ja in der That das einfachste, diese Reaktion folgendermassen verlaufend zu denken:



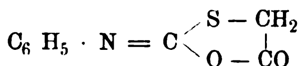
$$\begin{matrix} CH_2 - S \\ | \\ CO - NH \end{matrix} > C : NH + H_2O = NH_3 + \begin{matrix} CH_2 - S \\ | \\ CO - NH \end{matrix} > CO.$$

Senfölessigsäure.

---

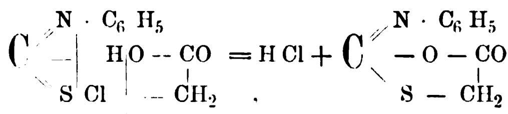
1) Ann. 249, S. 27.

Jedoch ist für das *Phenylsenfölglykolid* mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel:



bewiesen.

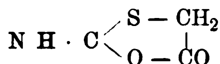
Ich verweise auf Liebermanns[1]) Synthese des Phenylsenfölglykolids aus Phenylsenföl und Chloressigsäure:



sowie auf meine Beobachtungen, die die Bildung einer zweibasischen Säure aus dem Phenylsenfölglykolid beweisen.

Eine solche Säure aus einem Körper $C_6H_5N\langle{}^{CO-S}_{CO-CH_2}$ dürfte wohl zu den Unmöglichkeiten gehören, wenn man die leichte Umwandlung der Säure $C_6H_5N\cdot C\langle{}^{S-CH_2\cdot COOH}_{OH}$ ins Phenylsenfölglykolid und die umgekehrte Reaktion betrachtet.

Ich komme deswegen zu dem Resultat, dass der Senfölessigsäure, die in jeder Beziehung dem Phenylsenfölglykolid, nicht aber den Oxythiazolen gleicht, die Formel



zugesprochen werden muss.

Arapides erwartete nun, dass in der Senfölessigsäure durch Phosphorpentachlorid zwei Sauerstoffatome gegen Chlor ausgetauscht werden sollten.

Er erhielt jedoch das erwartete Resultat nicht, sondern konnte unter allen Umständen nur zwei Atome Chlor in das Molekül einführen.

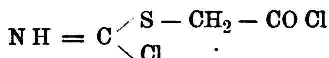
---

[1]) Ann. 207, S. 140.

Da diese Verbindung, wie ich schon oben darlegte, die Formel: $NH = C \langle \begin{matrix} S - CH_2 \\ | \\ O - CO \end{matrix}$ hat, so kann das abweichende Verhalten der Sauerstoffatome nicht auffallen.

Das eine Sauerstoffatom, der Rest einer Hydroxylgruppe, wird von Chlor leicht ersetzt, während die C=O-Gruppe nicht angegriffen wird.

Es entsteht unter diesen Umständen eine Verbindung



Dieser Körper schmilzt bei 161^0 und ist leicht verseifbar zu Senfölessigsäure.

Da die Konstitution des Phenylsenfölglykolids sicher erwiesen ist, so beschränkte ich mich darauf, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Isoverbindung zu untersuchen.

Es schien zwar eine Reaktion einzutreten, da eine Verflüssigung des Reaktionsgemisches entstand.

Das Reaktionsprodukt wurde nun in viel trockenem Benzol gelöst.

Beim Erkalten der filtrierten Lösung fiel ein weisses, fein krystallinisches Pulver aus, das bei 145^0 schmolz.

Bei der Analyse ergab sich dann mit voller Gewissheit, dass dasselbe nur Phenylsenfölglykolid war, dem geringe Spuren eines chlorhaltigen Produktes beigemengt waren.

Die Analyse gab nämlich folgendes Resultat:

0,1736 g Substanz gaben 0,0070 g Ag Cl und 0,2126 g $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9H_7NO_2S$		I.	
S	16,60	16,84	pCt.
Cl	—	0,0099	„

Da der Chlorgehalt ein so geringer ist, so kann ich wohl mit Gewissheit feststellen, dass eine Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Sauerstoff nicht stattfand.

Die Einwirkung beschränkt sich auf die Umwandlung in das Phenylsenfölglykolid, die ja in der stark sauren Benzollösung zu erwarten stand.

Jedenfalls aber lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass die Sauerstoffatome in der Isoverbindung in einer unter einander gleichen Weise, abweichend vom Phenylsenfölglykolid, gebunden sein müssen.

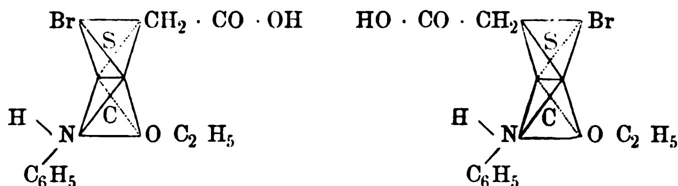
Es sind daher wahrscheinlich zwei Karbonylgruppen im Molekül des isomeren Körpers vorhanden.

Aus allen diesen Versuchen ergeben sich nun folgende

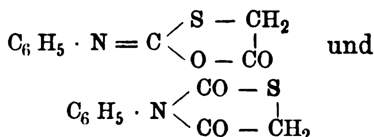
Theoretische Folgerungen.

Wenn sich die Bromessigsäure, wie ich zuerst vermutete, unter Bildung vierwertigen Schwefels an das Phenylsulfurethan anlagert, so kann die Einwirkung in zwei Weisen stattfinden, vorausgesetzt, dass auch das Schwefelatom als Tetraëder gedacht wird.

Die Reaktion wird veranschaulicht durch folgende Figuren:



Durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Äthylalkohol links, von Bromäthyl und Wasser rechts, ferner durch Änderung der Valenz des Schwefels resultierten dann folgende beiden Verbindungen:

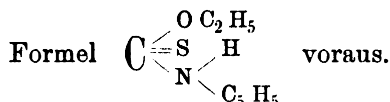


Diese beiden Verbindungen erklären die Isomerie vollständig, die erste ist die normale, die zweite die isomere Verbindung.

Allein da die direkte Anlagerung nicht stattfindet, andererseits auch nur Bromwasserstoff, nie Bromäthyl ab-

gespalten wird, so ist diese Annahme ohne kompliziertere Zugeständnisse für die Erklärung der Reaktion nicht gegenügend. Beweisend ist die Entstehung der Phenylsulfurethanessigsäure, die sich quantitativ ohne Nebenprodukte aus Bromessigsäure und Phenylsulfurethan bildet.

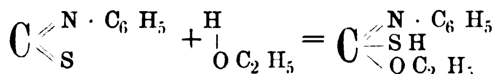
Diese Annahme setzt für das Phenylsulfurethan die



Da nun aber bei der Einwirkung der Bromessigsäure sofort Bromwasserstoff austritt, der Essigsäurerest aber an den Schwefel tritt, so ist vielleicht im Phenylsulfurethan eine SH-Gruppe vorhanden.

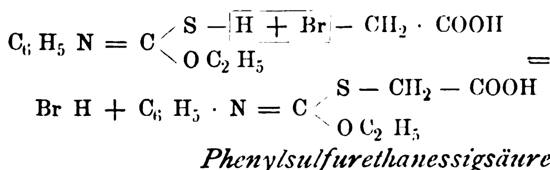
Diese Vermutung hat schon Liebermann ausgesprochen, und auch ich bin bei meinem missglückten Anlagerungsversuch mit Jodmethyl zu demselben Resultate gelangt.

Das Phenylsulfurethan selbst würde dann folgendermassen entstehen:



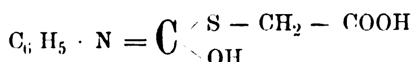
Die Löslichkeit des Phenylsulfurethans in Alkalien und die salzbildende Fähigkeit des Schwefelatoms würden hierdurch eine einfache Erklärung finden.

Die Einwirkung der Bromessigsäure würde dann folgendermassen verlaufen:



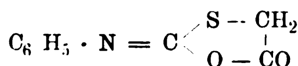
Phenylsulfurethanessigsäure.

In wässeriger Lösung vertauscht jedoch nun diese Verbindung die Äthoxylgruppe gegen die Hydroxylgruppe und bildet die Säure:



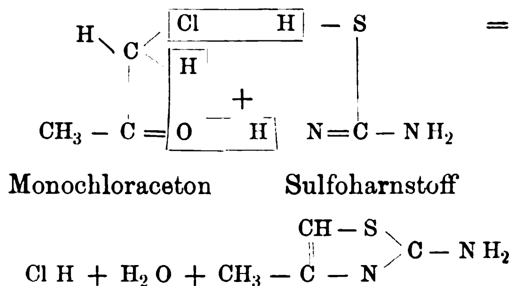
Auch diese Verbindung konnte in ihren Salzen nachgewiesen werden.

Als inneres Anhydrid dieses Körpers bildet sich dann endlich das Phenylsenfölglykolid:



Zur Erklärung der Konstitution der Isoverbindung möchte ich noch folgendes vorausschicken.

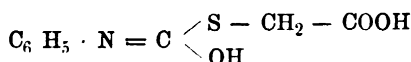
Die Untersuchungen von Hantzsch[1]) über die Thiazole haben erwiesen, dass die Thiazole entstehen können nach folgender Reaktion:



Eine analoge Einwirkung von Bromessigsäure auf Phenylsulfurethan $C\begin{cases} CO_2 H_5 \\ -SH \\ NC_6 H_5 \end{cases}$ ist deswegen nicht möglich, weil dasselbe nicht neben der SH-Gruppe noch die NH-Gruppe besitzt.

Es kann also nur nach der oben angegebenen Gleichung Phenylsulfurethanessigsäure entstehen, was vollkommen mit dem Versuche übereinstimmt.

Die Bildung des Isokörpers tritt also erst ein bei der Lösung der Phenylsulfurethanessigsäure in Wasser, das heisst bei der Entstehung der Phenylsulfokarbimidessigsäure:



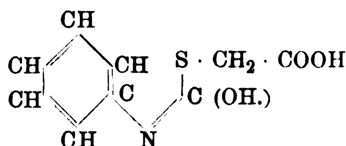
Dieser Schluss wird unterstützt durch die Beobachtung. Das Phenylsenfölglykolid lösst sich klar in Wasser auf

---

[1]) Ann. 249, S. 1.

zur Phenylsulfokarbimidessigsäure. Nach einigem Kochen der Lösung bemerkte ich dann häufig Tröpfchen der Isoverbindung.

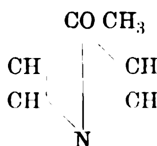
Die Bildung der Isomeren aus der Phenylsulfokarbimidessigsäure wird klar, wenn ich die Formel derselben folgendermassen schreibe:



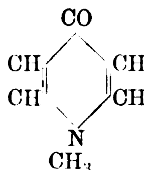
Man sieht sofort, dass hier die Gruppe $\equiv C\diagdown_{N}\diagup C(OH)$ vorhanden ist, die ja in vielen analogen Fällen sich leicht umlagert in die Gruppe $=C\diagdown_{N}\diagup CO$ (am N: H)

Es ist hier geboten, einige analoge Fälle zu citieren. Die Untersuchungen von v. Pechmann[1]) über das α — Oxypyridin und die von Haitinger und Lieben[2]) über das Methyl — γ — Oxypyridin beweisen das Vorhandensein von je zwei tautomeren Verbindungen.

Haitinger und Lieben konnten sogar die Form:



in die isomere:

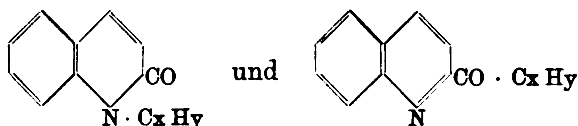


bei 220^0 überführen.

---

1) Ber. XVIII, S. 317.
2) Ber. XVII, S. 1507.
M. VI., S. 307 und 294.

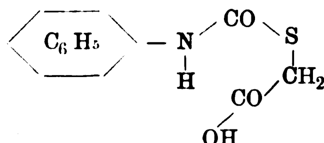
Das α — Oxychinolin giebt zwei Alkyläther, die die Möglichkeit folgender Formen beweisen:



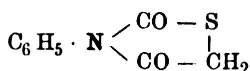
Es geht dies hervor aus den Arbeiten von Friedländer und Müller[1]), Friedländer und Ostermaier[2]), Friedländer und Weinberg[3]).

Auch bei den α — Oxythiazolen sind derartige Isomerien schon durch Hubacher[4]) erwähnt worden.

Die tautomere Formel der Phenylsulfokarbimidessigsäure lautet nun:



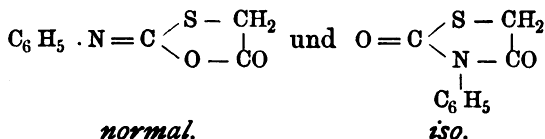
Wenn hieraus Wasser abgespalten wird, so entsteht die Isoverbindung:



Diese Verbindung ist ein wahres Sulfhydantoïn, da hier der Stickstoff sich an der Ringbildung beteiligt.

Dieser Körper ist von mir als Phenyldioxythiazol bezeichnet worden.

Es liegen also in den beiden Isomeren folgende Verbindungen vor:



---

1) Ber. XX, S. 2009.
2) Ber. XIV, S. 1917; XV, S. 334 und 2103.
3) Ber. XV, S, 1422.
4) Ann. 259, S. 250.

Die erste ist die, in welcher zur Hälfte der Sauerstoff durch Chlor ersetzt werden kann, also das Phenylsenfölglykolid. Sie lagert leicht Wasser an unter Bildung der entsprechenden Säure. In ihr liegt die stabilere Form vor.

Die zweite ist in Wasser unlöslich und geht bei Ringsprengungen zum grösseren Teil wieder in das Phenylsenfölglykolid über.

Schluss.

Es erübrigt nun noch zum Schluss, die Resultate der Arbeit zusammenzufassen.

1. Das ursprüngliche Ziel meiner Untersuchungen, die Darstellung von Verbindungen mit asymmetrischem Schwefelatom hat sich bei diesen Arbeiten also nicht erreichen lassen.

Die Umstände liegen hier eben weit ungünstiger als beim asymmetrischen Kohlenstoffatom, das in so vielen gut charakterisierten, krystallinischen Verbindungen vorliegt.

Die Natur der betreffenden Schwefelverbindungen stellt die Möglichkeit der Durchführung und Lösung dieser Aufgabe sehr in Frage.

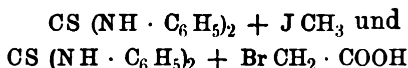
2. Das Thiophen zeigt nicht die Eigenschaft, Jodmethylate zu bilden.

Ob diese Eigenschaft nun ihren Grund hat in der vierfachen Bindung des Schwefelatoms oder in der Natur des Schwefels in einer ringförmigen Gruppe, wage ich nicht zu entscheiden.

3. Die Anlagerung von Jodmethyl und Bromessigsäure an das Thiokarbanilid und die eingehende Untersuchung des Reaktionsverlaufs ergab einige neue Gründe für die

schon von Bernthsen und Klinger geäusserte Vermutung, dass das Schwefelatom des Thiokarbanilids am Kohlenstoffatom doppelt gebunden sei und vierwertig fungieren könne.

Es gelang nämlich die zuerst entstehenden Verbindungen:



$$CS\,(NH \cdot C_6H_5)_2 + J\,CH_3 \text{ und}$$
$$CS\,(NH \cdot C_6H_5)_2 + Br\,CH_2 \cdot COOH$$

zu isolieren.

Es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass in diesen Körpern Jodmethyl wie auch Bromessigsäure an den Schwefel getreten seien.

Beide Verbindungen sind jedoch in Lösung nicht beständig. Die erste spaltet Jodwasserstoff, die andere Bromwasserstoff und Wasser ab, so dass ich nun zu bereits bekannten Verbindungen gelangte.

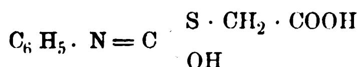
4. Im Phenylsulfurethan $C \begin{smallmatrix} \diagup O \cdot C_2H_5 \\ - SH \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ ist die Gruppe — $C \begin{smallmatrix} \diagup N \begin{smallmatrix} \diagup R \\ \diagdown H \end{smallmatrix} \\ \diagdown S \end{smallmatrix}$ wahrscheinlich nicht mehr vorhanden, da es sich mit Jodmethyl nicht mehr vereinigt.

5. Zu demselben Resultat führte auch die Anlagerung der Bromessigsäure an dasselbe.

Im Gegensatz zum Thiokarbanilid entsteht nämlich bei diesem Versuche niemals eine *Brom*-haltige Verbindung.

Auch in der Kälte tritt bei dieser Einwirkung stets Bromwasserstoff aus unter Bildung der bisher noch nicht dargestellten Phenylsulfurethanessigsäure $C \begin{smallmatrix} \diagup O\,C_2H_5 \\ - S \cdot CH_2 \cdot COOH \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$

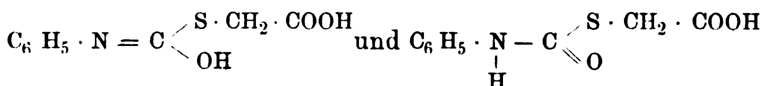
Diese Verbindung spaltet jedoch in wässeriger Lösung die Äthoxylgruppe ab und lagert an ihrer Stelle die Hydroxylgruppe an. Die entstehende Säure, die Phenylsulfokarbimidessigsäure:



konnte jedoch nur in Form ihrer Salze isoliert werden.

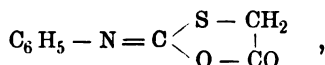
Es ergab sich ferner, dass diese Säure neben der Laktimform auch die entsprechende Laktamform zu bilden im Stande sei.

Die beiden Säuren:

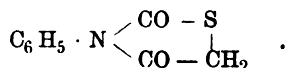


spalten dann Wasser ab, und es entstehen zwei isomere Verbindungen.

Das Anhydrid der Laktimsäure ist das Phenylsenfölglykolid:



das der Laktamform ein wahres Sulfhydantoïn, das Phenyldioxythiazol:



Aus den Beziehungen dieser Verbindung zu den Thiazolen geht hervor, dass mit dieser Reaktion gleichzeitig eine neue Synthese zur Darstellung alkylierter Dioxythiazole gegeben ist.

Jedenfalls ist aber durch den ganzen Verlauf dieser Untersuchung die Umsetzung der Bromessigsäure mit dem Phenylsulfurethan in ihren einzelnen Teilen vollständig klargelegt worden.

Was nun die Darstellung neuer Verbindungen mit vierwertigem Schwefelatom, die ja die Aufgabe des zweiten Teils dieser Arbeit war, betrifft, so lässt sich darüber folgendes aussagen.

Die Analogie des Schwefels zum Kohlenstoff ist doch nur eine unvollkommene.

Während der Kohlenstoff mit einer Ausnahme immer vierwertig auftritt, ist die Neigung des vorherrschend zweiwertigen Schwefelatoms, in Verbindungen vier Valenzen zu äussern, nur eine geringe.

Derartige Körper mit vierwertigem Schwefel entstehen zwar, jedoch nur äusserst schwer; andererseits zeigen sie sich sehr unbeständig.

In allen ist die Tendenz zur Rückbildung von Verbindungen mit bivalentem Schwefel die vorherrschende.



Lebenslauf.

Ich, Adolf Heinemann, wurde am 26. Oktober 1869 geboren zu Magdeburg als der Sohn des Kaufmanns Adolf Heinemann und seiner Gattin Marie geb. Klinge.

Nachdem ich zuerst die Vorbereitungsschule, dann das Realgymnasium zu Magdeburg besucht hatte, bezog ich im Sommersemester 1888 die Universität München.

Nach zwei Semestern vertauschte ich diese Universität gegen die zu Göttingen.

Im Sommer 1890 begann ich die vorliegende Arbeit unter Leitung des Herrn Professor *von Buchka,* dem ich an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichsten Dank für seine gütige Unterstützung aussprechen möchte.

Als meine Lehrer verehre ich die Herren Professoren *v. Baeyer, v. Buchka, Gattermann, v. Koenen, Liebisch, Lommel, V. Meyer, v. Pechmann, Riecke, Wallach, v. Zittel.*

Druck: Robert Wapler, Magdeburg.